



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2004 042 968 A1** 2006.03.09

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2004 042 968.5**

(22) Anmeldetag: **02.09.2004**

(43) Offenlegungstag: **09.03.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C08J 5/18** (2006.01)

C08J 7/12 (2006.01)

C08J 5/12 (2006.01)

B29D 7/01 (2006.01)

B32B 27/08 (2006.01)

B32B 7/00 (2006.01)

B29C 47/06 (2006.01)

B29C 59/10 (2006.01)

A22C 13/00 (2006.01)

(71) Anmelder:
CFS Kempten GmbH, 87437 Kempten, DE

(74) Vertreter:
Kutzenberger & Wolff, 50668 Köln

(72) Erfinder:
Schweitzer, Christoph, 87634 Obergünzburg, DE;
Bernig, Walter, 87549 Rettenberg, DE; Dujardin,
Bernard, Brüssel, BE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht zu
ziehende Druckschriften:

US 52 25 257

EP 07 44 285 A1

EP 05 94 918 A1

WO 98/31 543 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Rechercheantrag gemäß § 43 Abs. 1 Satz 1 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Schrumpfbare Mehrschichtfolie mit lösbarer Produkthaftung**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine wärmeschrumpfbare, kochbare Mehrschichtfolie mit lösbarer Produkthaftung, umfassend wenigstens eine Außenschicht, wenigstens eine Gasbarriereschicht und wenigstens eine Siegelschicht, die mit 10 bis 100 µg/cm² Fluor belegt ist, deren Herstellung, deren Verwendung als Verpackungsmaterial, vorzugsweise als Schrumpfbeutel, und die entsprechenden Schrumpfbeutelverpackungen.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine wärmeschrumpfbare, kochbare Mehrschichtfolie mit lösbarer Produkthaftung umfassend wenigstens eine Außenschicht, wenigstens eine Gasbarriereschicht und wenigstens eine Siegelschicht, die mit 10 bis 100 µg/cm² Fluor belegt ist, deren Herstellung, deren Verwendung als Verpackungsmaterial, vorzugsweise als Schrumpfbeutel, und entsprechende Schrumpfbeutelverpackungen.

[0002] Eine Vielzahl von Lebensmitteln werden verarbeitet, indem die bereits verpackten Güter erhöhten Temperaturen ausgesetzt werden, beispielsweise durch Eintauchen in heißes Wasser oder durch Behandlung mit Wasserdampf. Folien bzw. Verpackungen, die für eine derartige Behandlung geeignet sind, werden als Kochfolien oder auch als kochbare Folie bzw. kochbare Verpackungen bezeichnet.

[0003] Eine kochbare Folie muß einer Vielzahl von Anforderungen genügen. So muß diese Folie erhöhten Temperaturen Stand halten, ohne dabei beschädigt zu werden. Zusätzlich muß für bestimmte Anwendungen die kochbare Folie wärmeschrumpfbar und deren Haftung an die verpackten Güter groß genug sein, dass sich die Verpackung während des Kochvorgangs der verfestigenden Form des verpackten Lebensmittels anpaßt und diese möglichst dicht umschließt. Dadurch soll verhindert werden, dass sich zwischen dem entstehenden Lebensmittel und der Verpackungsfolie beispielsweise Wasser ansammelt.

[0004] Weiterhin ist es wünschenswert, dass eine kochbare Folie gegenüber Sauerstoff undurchlässig ist, da die Anwesenheit von Sauerstoff bei vielen Gütern, insbesondere Lebensmitteln, zu einem oxidativen Verderb führt. Ebenfalls ist es wünschenswert, dass eine kochbare Folie für Wasserdampf undurchlässig ist, da andernfalls die verpackten Güter bei der Behandlung bei erhöhten Temperaturen Feuchtigkeit verlieren.

[0005] Eine weitere Anforderung an kochbare Mehrschichtfolien ist, dass sie eine hohe Siegfestigkeit bei den verwendeten Kochtemperaturen gewährleisten, damit die daraus hergestellte Verpackung dicht bleibt.

[0006] Die Lebensmittel, die in einer kochbaren Folie verpackt und anschließend durch Anwendung erhöhter Temperaturen endgefertigt werden, können danach eingefroren, gelagert oder bereits direkt an den Konsumenten ausgeliefert werden. Da die fertigen, verpackten Lebensmittel dem Konsumenten in einer ansprechenden Art und Weise angeboten werden müssen, ist es auch wichtig, dass sich die Verpackungen hergestellt aus der Kochfolie problemlos von den verpackten Lebensmitteln entfernen lässt. Insbesondere dürfen keine Anteile des verpackten Lebensmittels so stark an der Folie haften, dass sie mit der Folie herausgerissen werden und dadurch das optische Erscheinungsbild des Lebensmittels beeinträchtigt wird.

[0007] Aus dem Stand der Technik (WO 2000/58093) ist bekannt, dass sich durch eine Corona- und/oder Plasma-Behandlung die Oberflächenspannung von Folien erhöhen lässt. Wärmeschrumpfbare Folien mit einer so erhöhten Oberflächenspannung können beim Schrumpfen die verpackten Güter besser umschließen, so dass sich keine Hohlräume zwischen den verpackten Gütern und der Verpackung bilden. Nachteilig ist aber, dass die durch Corona- und/oder Plasma-Behandlung herbeigeführte Erhöhung der Oberflächenspannung bei einer Lagerung der Folie über einen längeren Zeitraum absinkt.

[0008] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, eine kochbare, gasdichte, wärmeschrumpfbare Mehrschichtfolie mit lösbarer Produkthaftung zur Verfügung zu stellen, die sich vorzugsweise zur Fertigung von proteinhaltigen Lebensmitteln, wie Kochschinken, durch Kochen in einer entsprechenden Verpackung eignet, und deren vorteilhaften Eigenschaften durch eine erhöhte Oberflächenspannung auch bei längerer Lagerzeit noch gegeben sind.

[0009] Als kochbar wird erfindungsgemäß eine Folie bzw. Verpackung bezeichnet, die bei der Behandlung in heißem Wasser mit einer Temperatur von wenigstens 65 °C, bevorzugt von wenigstens 75 °C, besonders bevorzugt von wenigstens 85 °C oder mit Wasserdampf für eine Dauer von wenigstens 3 Stunden, bevorzugt von wenigstens 6 Stunden, besonders bevorzugt von wenigstens 8 Stunden, ganz besonders bevorzugt von wenigstens 12 Stunden, unbeschädigt bleibt.

[0010] Die vorstehend aufgeführte Aufgabe wird durch das zur Verfügung stellen der erfindungsgemäßen, wärmeschrumpfbaren, kochbaren Mehrschichtfolie mit lösbarer Produkthaftung erfüllt, die wenigstens eine Außenschicht a), wenigstens eine Gasbarriereschicht b) und wenigstens eine Siegelschicht c) umfaßt, wobei die Siegelschicht c) mit 10 bis 100 µg/cm² Fluor belegt ist.

[0011] Die erfindungsgemäße Folie, deren Siegelschicht mit Fluor belegt ist, besitzt gegenüber einer entspre-

chenden unbehandelten Folie eine erhöhte Oberflächenspannung. Diese erhöhte Oberflächenspannung ist dauerhaft, so dass die erfindungsgemäße Folie auch nach einer Lagerzeit von wenigstens 28 Tagen, bevorzugt von wenigstens 56 Tagen, besonders bevorzugt von wenigstens 84 Tagen, ganz besonders bevorzugt von wenigstens 112 Tagen allen Anforderungen an eine kochbare, wärmeschrumpfbare Mehrschichtfolie, wie sie vorstehend beschrieben sind, genügt.

[0012] In einer bevorzugten Ausführung ist die Siegelschicht c) mit 15 bis 50 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ Fluor belegt ist.

[0013] Dementsprechend enthält eine Siegelschicht c) 0,1 bis 3,5 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Siegelschicht c), Fluor.

[0014] Erfindungsgemäß wird die Mehrschichtfolie, vorzugsweise die Innenseite einer Schlauchfolie nach deren Herstellung gemäß dem Co-Extrusions-Blas-Verfahren zur Belegung mit Fluor mit Fluorgas behandelt.

[0015] Vorzugsweise wird dazu die mit dem zu verpackenden Gut in Kontakt kommende Siegelschicht c) mit einer Mischung aus 1 bis 10 Vol.-%, bevorzugt 1,5 bis 5 Vol.-%, Fluorgas und 90 bis 99 Vol.-%, bevorzugt 95 – 98,5 Vol.-%, eines Inertgases bei einer Temperatur von 0 bis 50 °C, bevorzugt bei einer Temperatur von 20 bis 30 °C, für 1 bis 20 Minuten, bevorzugt für 2 bis 10 Minuten, fluoriert.

[0016] In einer bevorzugten Ausführung ist das Inertgas ein Gas ausgewählt aus der Gruppe umfassend Stickstoff, Neon, Argon und Helium, besonders bevorzugt Stickstoff.

[0017] Vorteilhafterweise kann durch die Zusammensetzung des Gasgemisches jede Änderung der Oberflächenspannung durch Fluorierung reproduzierbar erhalten werden.

[0018] Durch die Behandlung der Oberfläche der Siegelschicht c) mit einem Gasgemisch aus Inertgas und Fluor können in der Oberfläche des Siegelschichtmaterials Wasserstoffatome durch Fluoratome ersetzt werden. Beispielsweise wird bei einer Schicht aus Polypropylen nach einigen Minuten innerhalb einer Oberflächenschicht der Dicke von 10 – 30 nm wenigstens 50 % aller verfügbaren Wasserstoffatome des Polymers gegen Fluoratome ausgetauscht. Bei der Behandlung mit Fluorgas wird für jedes ausgetauschte Wasserstoffatom ein Äquivalent Fluorwasserstoff freigesetzt.

[0019] Die Fluorierung der erfindungsgemäßen Mehrschichtfolie kann vorzugsweise in line mit der Herstellung der Folie, vorzugsweise kontinuierlich, erfolgen. Dazu wird die fortlaufende Folie in eine Fluorierungskammer eingebracht, die nach Evakuierung mit einem Gasgemisch aus Fluor und vorzugsweise Stickstoff, wie vorstehend beschrieben, gefüllt wurde. Die Volumenkonzentration Fluorgas bleibt während des gesamten Zeitraums der Fluorierung durch Nachdosierung von Fluorgas konstant. Die Fluorierung der Folie erfolgt so vorzugsweise kontinuierlich und vorzugsweise bei einer Temperatur von 20 bis 30 °C, ohne dass ein weiterer Energieeintrag notwendig ist. Bei einer Produktionsunterbrechung kann die Fluorierungskammer evakuiert und mit Luft gespült werden. Das restliche Fluorgas wird dabei in einem Calciumcarbonat-Absorber neutralisiert. Die erforderlichen Sicherheitsmaßnahmen für das Arbeiten mit Fluor sind beim Bau der verwendeten Anlagen berücksichtigt, so dass der entsprechende MAK-Wert (maximale Arbeitsplatzkonzentration) für Fluor von 0,1 ppm zu keinem Zeitpunkt überschritten wird. Die entsprechenden Maßnahmen dazu sind dem Fachmann bekannt.

[0020] Die Außenschicht a) der erfindungsgemäßen Mehrschichtfolie basiert auf einem Polymer ausgewählt aus der Gruppe umfassend Polyolefine, Olefin-Copolymere, Polyester und Polyamide.

[0021] Bevorzugt basiert die Außenschicht a) auf einem Polyethylen, besonders bevorzugt auf einem Polyethylen mit einer Dichte $< 0,92 \text{ g}/\text{cm}^3$, einem Polypropylen, einem Ethylen-Copolymeren, besonders bevorzugt einem Ethylen-Vinylacetat-Copolymer, einem Propylen-Copolymeren oder einem Polyamid.

[0022] Besonders bevorzugt basiert die Außenschicht a) auf einer Mischung aus linearem Polyethylen geringer Dichte (LLDPE) und Ethylen-Vinylacetat-Copolymer.

[0023] Die Verwendung eine Mischung aus LLDPE und Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren für die Herstellung einer wärmeschrumpfbaren Mehrschichtfolie ist vorteilhaft, da dieses thermoplastische Material ein ausgezeichnetes Schrumpfverhalten aufweist.

[0024] In einer ganz besonders bevorzugten Ausführung ist die Außenschicht a) aus einer Mischung aus 70

bis 90 Gew.-% LLDPE, 10 bis 30 Gew.-% Ethylen-Vinylacetat-Copolymer und ggf. bis zu 5 Gew.-% üblicher Additive, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Außenschicht a) mit 100 %, aufgebaut.

[0025] Unter üblichen Additiven werden vorzugsweise Anti-Blockmittel, Antistatika und/oder Gleitmittel verstanden.

[0026] In einer bevorzugten Ausführung siegelt die Außenschicht a) bei den notwendigen Siegeltemperaturen nicht, da diese einen um wenigstens 15 °C, bevorzugt einen um wenigstens 20 °C, besonders bevorzugt einen um wenigstens 25 °C höheren Erweichungspunkt als die Siegelschicht c) aufweist. Auf diese Art und Weise wird verhindert, dass während des Siegelvorgangs zur Herstellung einer Verpackung zufällig überlappende Bereiche von Außenschichten a) einzelner Verpackung gegeneinander siegeln und somit nicht mehr separiert werden können.

[0027] Die Außenschicht a) weist eine Schmelztemperatur von 115 °C bis 200 °C auf, bevorzugt von 115 °C bis 175 °C. Die Dicke der Außenschicht beträgt 5 – 50 µm, bevorzugt 10 – 20 µm.

[0028] Die Gasbarriereschicht b) basiert auf wenigstens einem Polymer ausgewählt aus der Gruppe umfassend Ethylen-Vinylalkohol Copolymere, Polyvinylidenchloride, Polyester und Polyamide, bevorzugt auf einem Ethylen-Vinylalkohol Copolymer. Die Schicht b) soll sowohl für Sauerstoff als auch für Wasserdampf weitgehend undurchlässig sein. Diese Eigenschaft ist im wesentlichen von der Temperatur unabhängig, so dass auch bei erhöhten Temperaturen die Gasundurchlässigkeit aufrecht erhalten bleibt.

[0029] Die Gasbarriereschicht b) weist eine Dicke von 2 bis 15 µm, bevorzugt von 3 bis 10 µm, auf.

[0030] Die Siegelschicht c) basiert auf wenigstens einem Polymer ausgewählt aus der Gruppe umfassend Polyolefine, Olefin-Copolymere, Polyester und Polyamide, bevorzugt aus einer Mischung von Polyolefinen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Metallocen-Polyethylen (m-PE), Polyethylen hoher Dichte (HD-PE), Polyethylen niedriger Dichte (LDPE), LLDPE, Polypropylen (PP) und Propylen-Copolymeren. Die Siegel-schichtmaterialien sind zum Kontakt mit Lebensmitteln zugelassen.

[0031] In einer bevorzugten Ausführung besteht die Siegelschicht c) aus HDPE.

[0032] Die Siegelschicht c) weist vorzugsweise eine Dicke von 5 – 50 µm, bevorzugt von 10 – 30 µm, besonders bevorzugt von 14 – 25 µm, auf. Die Schmelztemperatur der Siegelschicht c) sollte vorzugsweise 100 °C bis 160 °C, besonders bevorzugt 100 °C bis 140 °C, betragen, so dass die Siegelschicht c) einen um wenigstens 15 °C, bevorzugt um wenigstens 20 °C, besonders bevorzugt um wenigstens 25 °C, niedrigeren Erweichungspunkt als die Außenschicht a) aufweist.

[0033] Die erfindungsgemäße Mehrschichtfolie kann ggf. Haftvermittlerschichten d) aufweisen.

[0034] Die Haftvermittlerschichten d) bestehen vorzugsweise aus einer Mischung aus modifizierten Polyolefinen und/oder Olefin-Copolymeren, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend LDPE, HDPE, PP, Ethylen-Vinylalkohol Copolymer und/oder Ethylen-Vinylacetat Copolymer und weisen vorzugsweise eine Dicke von 5 – 50 µm, besonders bevorzugt von 5 – 15 µm, auf.

[0035] Die Dickenangaben verstehen sich als Dicke der jeweiligen Schicht der erfindungsgemäßen Mehrschichtfolie nach der Längs- und Querorientierung.

[0036] In einer bevorzugten Ausführung ist die Gasbarriereschicht b) zwischen zwei Haftvermittlerschichten d) eingebettet, die aus den vorstehend aufgeführten Materialien bestehen.

[0037] Bevorzugt weist die erfindungsgemäße Mehrschichtfolie mindestens die folgenden aufeinander folgenden Schichten auf:
eine Außenschicht a), eine Haftvermittlerschicht d), eine Gasbarriereschicht b), eine Haftvermittlerschicht d) und eine Siegelschicht c).

[0038] Grundsätzlich kann jede Schicht der erfindungsgemäßen Mehrschichtfolie zusätzlich übliche Zusatz- und Hilfsstoffe wie Füllstoffe, Färbungsmittel, antistatische Mittel und Stabilisatoren enthalten. Die erfindungsgemäße Mehrschichtfolie kann bedruckt werden, wobei mindestens eine Schicht der Mehrschichtfolie bedruckt oder durch die Zugabe von Additiven wie organischen oder anorganischen Farbstoffen und Pigmenten einge-

färbt werden kann. Die Siegelschicht c) kann mit den üblichen Hilfsstoffen wie Antistatika, Gleitmittel und/oder Abstandshaltern ausgerüstet werden.

[0039] Die Herstellung der erfindungsgemäßen Mehrschichtfolie kann nach einem Blas-, Flach-Folien-, Beschichtungs-, Extrusions-, Co-Extrusions- oder einem entsprechenden Beschichtungs- oder Kaschier-Verfahren erfolgen. Vorzugsweise wird die erfindungsgemäße Mehrschichtfolie nach dem Folienblasverfahren durch Co-Extrusion wie z. B. in der US-A-3,456,044 beschrieben, hergestellt. Dabei ist es aber auch möglich, zunächst nur die Außenschicht a) als Schlauch zu extrudieren und die darauffolgenden Schichten durch eine Co-Extrusion aufzubringen oder eine beliebige Unterkombination als Schlauchfolie zu extrudieren und unmittelbar anschließend mit den verbleibenden Schichten zu extrudieren.

[0040] Sofern die Fluorierung nicht in line nach dem bevorzugten Co-Extrusions-Blasverfahren erfolgt, kann die erfindungsgemäße, fertige Folie auch nachträglich mit Hilfe einer üblichen Folienverarbeitungsvorrichtung in eine Fluorierungskammer eingebracht werden, indem die Folienrolle zu Bahnen abgewickelt und nach der Fluorierung wieder zu Rollen aufgewickelt wird.

[0041] Vorzugsweise ist die Mehrschichtfolie biaxial gereckt. Somit ist die erfindungsgemäße Mehrschichtfolie gemäß ihrem Herstellungsprozeß sowohl in Längs- als auch in Querrichtung gereckt und besitzt ein Reckverhältnis in Längsrichtung, d. h. in Maschinenrichtung, von 1:5 bis 1:3 und in Querrichtung, d. h. entgegen der Maschinenrichtung, von 1:5 bis 1:3. Die erfindungsgemäßen Mehrschichtfolien weisen vorzugsweise eine Schrumpfung sowohl in Längs- als auch in Querrichtung von 15 bis 35 % auf. Sie können ggf. chemisch oder durch Bestrahlung vernetzt werden.

[0042] Die zum Schichtaufbau eingesetzten Polymere sind kommerziell erhältlich und im Stand der Technik beschrieben. Sie werden üblicherweise zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mehrschichtfolien in Form von Pellets oder Granulat, soweit notwendig in üblichen Mischapparaturen gemischt, und durch Schmelzen vorzugsweise mit Hilfe von Extrudern in die gewünschte Endform gebracht. Wie bereits aufgeführt, ist die Herstellung nach dem Folienblasverfahren bevorzugt, wobei als Extruder solche mit Co-Extruderdüsen zum Einsatz kommen, die die Ausbildung eines Schlauches aus mehreren Schichten sicherstellen. Die Verarbeitungstemperaturen, insbesondere jene bei der Extrusion, sind dem Fachmann bekannt und werden mit der Bereitstellung der Kunststoffe im allgemeinen angegeben.

[0043] Die Mehrschichtfolie ist bevorzugt eine Schlauchfolie, deren innerste Schicht die Siegelschicht c) ist.

[0044] Die erfindungsgemäßen Mehrschichtfolien eignen sich hervorragend für die Herstellung eines Schlauchbeutels als Verpackungsmaterial.

[0045] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind daher kochbare Schlauchbeutel aus der erfindungsgemäßen Mehrschichtfolie und deren Verwendung zum Verpacken von Lebensmitteln, bevorzugt von proteinhaltigen Lebensmitteln, besonders bevorzugt von fleischhaltigen Lebensmitteln. Ganz besonders bevorzugt eignen sich die kochbaren Schlauchbeutel aus der erfindungsgemäßen Mehrschichtfolie zum Verpacken von fleischhaltigen Lebensmitteln ausgewählt aus der Gruppe umfassend Leberkäse, Pasteten und Kochschinken, die vorzugsweise in der Verpackung fertiggestellt werden.

[0046] Ebenfalls ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Schlauchbeutel-Verpackungen aus der erfindungsgemäßen Mehrschichtfolie.

[0047] Die Verpackung kann aus den erfindungsgemäßen Mehrschichtfolien auf allen dem Fachmann bekannten Verpackungsmaschinen hergestellt werden, beispielsweise auf horizontalen wie auf vertikalen, automatisch laufenden Verpackungsmaschinen oder auf Beutelmaschinen.

[0048] Überraschenderweise wird die Siegefestigkeit einer Verpackung aus einer erfindungsgemäßen Mehrschichtfolie durch das Fluorieren der Siegelschicht c) nicht beeinträchtigt.

[0049] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Verpacken von Lebensmitteln, bevorzugt von proteinhaltigen Lebensmitteln, besonders bevorzugt von fleischhaltigen Lebensmitteln, ganz besonders bevorzugt von fleischhaltigen Lebensmitteln ausgewählt aus der Gruppe umfassend Leberkäse, Pasteten und Kochschinken gemäß dem das ggf. noch fertig zu stellende Lebensmittel in einen Schlauchbeutel eingefüllt und der Schlauchbeutel durch Versiegeln oder durch Klippen, vorzugsweise mit einem Metallklipp, verschlossen und ggf. gekocht wird, wobei durch das Kochen das proteinhaltige Lebensmittel,

vorzugsweise ein Kochschinken, eine Pastete oder ein Leberkäse, fertiggestellt wird.

[0050] Vorzugsweise weist das in einer Verpackung aus der erfindungsgemäß modifizierten Mehrschichtfolie fertiggestellte Lebensmittel, insbesondere das fertiggestellte proteinhaltige Lebensmittel, nach dem Kochen höchstens 2 Gew.-%, bevorzugt höchstens 1,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht aus Verpackungsmaterial und fertiggestelltem Lebensmittel, einer Wasseransammlung zwischen dem Lebensmittel und dem Verpackungsmaterial auf.

Beispiele

Behandlung einer Mehrschichtfolie mit Fluorgas und Bestimmung der Oberflächenspannung der Mehrschichtfolie

Beispiel 1

[0051] Durch ein Co-Extrusions-Blas-Verfahren wurde eine erfindungsgemäße Mehrschichtfolie mit folgenden Aufbau hergestellt:

- a) Außenschicht aus einer Mischung aus 81 Gew.-% LLDPE (Stamylex® der Firma DexPlastomers) mit einer Dichte von 0,911 g/cm³; 15 Gew.-% eines Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisats mit 28 Mol-% Vinylacetat-Einheiten (Novex® VO7 E460 der Firma BP Chemicals) und 4 Gew.-% eines Antiblockmittels, wobei die Schicht eine Dicke von 15 µm hatte;
- d) Haftvermittlerschicht aus einer Mischung aus 40 Gew.-% eines Maleinsäureanhydridmodifizierten Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisats (Bynel® 3930 der Firma Du Pont), 18 Gew.-% eines Maleinsäureanhydrid-modifizierten linearen Polyethylens geringer Dichte (Bynel® 41E710 der Firma Du Pont) und 42 Gew.-% eines Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisats (Elvax® 3135 X der Firma Du Pont), wobei die Schicht eine Dicke von 9 µm hatte;
- b) Gasbarriereschicht aus einem Ethylen-Vinylalkohol Copolymerisats mit 44 Mol-% Ethylen-Einheiten (EVAL® ES 104B der Firma Eval), die Schicht eine Dicke von 6 µm hatte;
- d) weitere Haftvermittlerschicht aus einer Mischung aus 40 Gew.-% eines Maleinsäureanhydrid-modifizierten Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisats (Bynel® 3930 der Firma Du Pont), 18 Gew.-% eines Maleinsäureanhydrid-modifizierten linearen Polyethylens geringer Dichte (Bynel® 41E710 der Firma Du Pont) und 42 Gew.-% eines Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisats (Elvax® 3135 X der Firma Du Pont), wobei die Schicht eine Dicke von 12 µm hatte;
- c) Siegelschicht aus HDPE (Eltex® P KS 341 der Firma Solvay) mit einer Dicke von 18 µm.

[0052] Der coextrudierte Folienschlauch wurde in eine Fluorierungskammer der Firma „Fluor Technik System GmbH“ (Lauterbach, Deutschland) transportiert und unter Austausch der Atmosphäre jeweils gegen eine Mischung aus

- a) 5 Vol.-% Fluorgas, 95 Vol.-% Stickstoff,
- b) 2 Vol.-% Fluorgas, 98 Vol.-% Stickstoff,

innerhalb der Fluorierungskammer für a) 10 Minuten oder b) 3 Minuten jeweils bei 25 °C behandelt. Die Volumenkonzentration Fluorgas wurde durch Nachdosierung von Fluorgas über den gesamten Zeitraum konstant gehalten.

[0053] Die kontinuierliche Fluorierung der Folie wurde dadurch erreicht, dass die Folie von einer Rolle zu einer weiteren Rolle transportiert wird, wobei sie während des Transports jeweils in den oben genannten Zeiträumen die Fluorierungskammer mit dem Gasgemisch durchläuft. Nach Beendigung der Produktion wurde die Kammer im Anschluß an die Fluorierung evakuiert und mit Luft gespült. Das restliche Fluorgas wurde in einem Calciumcarbonat-Absorber neutralisiert.

[0054] Die Oberflächenspannung der erfindungsgemäßen fluorierten Mehrschichtfolien wurde anschließend nach DIN 53 364 bestimmt.

[0055] In der nachfolgenden Tabelle 1 sind die Werte der gemessenen Oberflächenspannung in mN/m angegeben.

Tabelle 1.

Zeit nach der Fluorierung in Tagen	Mehrschichtfolie behandelt nach a)	Mehrschichtfolie behandelt nach b)
0	58	58
28	55	51
56	52	46
84	51	45
112	51	44

[0056] Eine nicht fluoridierte, identisch aufgebaute Mehrschichtfolie hatte im gesamten Lagerzeitraum von 112 Tagen eine unveränderte Oberflächenspannung von 28 mN/m.

Vergleichsbeispiel 1

[0057] Die Oberflächenspannung einer Plasma- oder Corona-behandelten Mehrschichtfolie mit folgendem Aufbau wurde wie unter Beispiel 1 angegeben bestimmt.

Folienaufbau:

- a) Außenschicht aus einer Mischung aus 94 Gew.-% Polyethylen und 6 Gew.-% eines Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisats, wobei die Schichtdicke 23 µm betrug;
- d) Haftvermittlerschicht aus einer Mischung wie in Beispiel 1 beschrieben, die eine Dicke von 4 µm hatte;
- b) Gasbarrierschicht aus einem Ethylen-Vinylalkohol Copolymerisat;
- d) weitere Haftvermittlerschicht aus einer Mischung wie in Beispiel 1 beschrieben, die eine Dicke von 13 µm hatte;
- weitere Schicht aus einer Mischung aus 82 Gew.-% Polyethylen und 18 Gew.-% eines Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisats, wobei die Schicht eine Dicke von 13 µm hatte;
- c) und eine Siegelschicht aus Polypropylen.

[0058] Die Oberflächenspannung betrug direkt nach der Plasma- oder Corona-Behandlung 36 mN/m. Nach 112 Tagen Lagerung wurde ein Wert von 32 mN/m gemessen.

[0059] Aus Beispiel 1 ist ersichtlich, dass eine erfindungsgemäße Mehrschichtfolie a) direkt nach der Fluorierung eine Oberflächenspannung von 58 mN/m aufweist, die wesentlich höher ist als die Oberflächenspannung einer nicht fluoridierten Mehrschichtfolie (28 mN/m) bzw. einer Plasma- oder Corona-behandelten Folie (34.5 mN/m). Auch nach einer Lagerung von 112 Tagen liegt der Wert der erfindungsgemäßen Mehrschichtfolie a) noch wesentlich höher (51 mN/m) als der Wert einer unbehandelten Folie (28 mN/m) bzw. einer Plasma- oder Corona-behandelten Folie (32.5 mN/m).

Fertigstellung eines Lebensmittels in einem Schlauchbeutel und Überprüfung der Produkthaftung

Beispiel 2

[0060] Eine fleischhaltige Paste, die als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Kochschinken dient, wurde in Schlauchbeutel aus der erfindungsgemäßen Mehrschichtfolie gemäß Beispiel 1, Folie a) eingebracht und der volle Beutel wurde versiegelt. Anschließend wurde die Verpackung bei 72 °C für eine Dauer von zwei Stunden in einem Wasserbad gehalten; anschließend 15 Minuten kalt abgeschreckt und für die Dauer von mindestens 15 Stunden im Kühlraum bei 4 °C gelagert.

[0061] Zur Überprüfung der Produkthaftung wurden die Verpackung vom Kochschinken abgezogen. Die Verpackung ließ sich dabei leicht ohne Abrisse von Fleischteilen aus der Oberfläche des Kochschinkens komplett von diesem abziehen.

Patentansprüche

1. Wärmeschrumpfbare, kochbare Mehrschichtfolie mit lösbarer Produkthaftung umfassend mindestens folgende Schichten
eine Außenschicht a),
eine Gasbarriereschicht b) und
eine Siegelschicht c),
dadurch gekennzeichnet, dass die Siegelschicht c) mit 10 bis 100 µg/cm² Fluor belegt ist.
2. Mehrschichtfolie gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Siegelschicht c) mit 15 bis 50 µg/cm² Fluor belegt ist.
3. Mehrschichtfolie gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Siegelschicht c) 0,1 bis 3,5 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Siegelschicht c), Fluor enthält.
4. Mehrschichtfolie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Außenschicht a) auf einem Polymer ausgewählt aus der Gruppe umfassend Polyolefine, Olefin-Copolymere, Polyester und Polyamide basiert.
5. Mehrschichtfolie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Außenschicht a) auf einer Mischung aus linearem Polyethylen geringer Dichte (LLDPE) und Ethylen-Vinylacetat-Copolymer basiert.
6. Mehrschichtfolie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Außenschicht a) nicht siegelbar ist.
7. Mehrschichtfolie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Außenschicht a) einen um wenigstens 15 °C, bevorzugt um wenigstens 20 °C, besonders bevorzugt um wenigstens 25 °C höheren Erweichungspunkt als die Siegelschicht c) aufweist.
8. Mehrschichtfolie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Gasbarriereschicht b) auf wenigstens einem Polymer ausgewählt aus der Gruppe umfassend Ethylen-Vinylalkohol Copolymere, Polyvinylidenchloride, Polyester und Polyamide, bevorzugt auf einem Ethylen-Vinylalkohol Copolymer, basiert.
9. Mehrschichtfolie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Siegelschicht c) auf wenigstens einem Polymer ausgewählt aus der Gruppe umfassend Polyolefine, Olefin-Copolymere, Polyester und Polyamide, bevorzugt aus einer Mischung von Polyolefinen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Metallocen-Polyethylen (m-PE), Polyethylen hoher Dichte (HDPE), Polyethylen niedriger Dichte (LDPE), LLDPE, Polypropylen und Propylen-Copolymeren basiert.
10. Mehrschichtfolie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Gasbarriereschicht b) zwischen zwei Haftvermittlerschichten d) eingebettet ist.
11. Mehrschichtfolie gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Haftvermittlerschichten d) aus einer Mischung aus modifizierten Polyolefinen und/oder Olefin-Copolymeren bestehen.
12. Mehrschichtfolie gemäß Anspruch 10 oder 11 umfassend mindestens die aufeinander folgenden Schichten
eine Außenschicht a),
eine Haftvermittlerschicht d),
eine Gasbarriereschicht b),
eine Haftvermittlerschicht d) und
eine Siegelschicht c).
13. Mehrschichtfolie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Mehrschichtfolie biaxial gereckt ist.
14. Mehrschichtfolie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Mehr-

schichtfolie ein Reckverhältnis in Längsrichtung von 1:5 bis 1:3 und in Querrichtung von 1:5 bis 1:3 aufweist.

15. Mehrschichtfolie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Mehrschichtfolie eine Schlauchfolie ist.

16. Verwendung einer Mehrschichtfolie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15 zur Herstellung eines Schlauchbeutels.

17. Kochbare Schlauchbeutel aus einer Folie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15.

18. Schlauchbeutel gemäß Anspruch 17 zum Verpacken von Lebensmitteln, bevorzugt von proteinhaltigen Lebensmitteln, besonders bevorzugt von fleischhaltigen Lebensmitteln.

19. Schlauchbeutel gemäß Anspruch 17 oder 18 zum Verpacken von fleischhaltigen Lebensmitteln ausgewählt aus der Gruppe umfassend Leberkäse, Pasteten und Kochschinken.

20. Schlauchbeutel-Verpackung aus einer Mehrschichtfolie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15.

21. Verfahren zum Verpacken von Lebensmitteln, bevorzugt von proteinhaltigen Lebensmitteln, dadurch gekennzeichnet, dass

- a) das ggf. noch fertig zu stellende Lebensmittel in einen Schlauchbeutel gemäß Anspruch 17 eingefüllt,
- b) der Schlauchbeutel durch Versiegeln oder durch Klippen verschlossen und
- c) ggf. anschließend gekocht wird.

22. Verfahren gemäß Anspruch 21 zum Verpacken von fleischhaltigen Lebensmitteln, bevorzugt von fleischhaltigen Lebensmitteln ausgewählt aus der Gruppe umfassend Leberkäse, Pasteten und Kochschinken.

23. Verfahren nach Anspruch 21 oder 22, dadurch gekennzeichnet, dass durch das Kochen das fertige proteinhaltige Lebensmittel, vorzugsweise ein Kochschinken, eine Pastete oder ein Leberkäse, hergestellt wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen